

⑫ 公開特許公報 (A)

昭62-114985

⑤ Int. Cl. 4

C 07 D 317/22

識別記号

庁内整理番号

7822-4C

④ 公開 昭和62年(1987)5月26日

審査請求 未請求 発明の数 2 (全4頁)

⑤ 発明の名称 置換1, 3-ジオキサラン-2-オン誘導体の製法

② 特 願 昭60-255792

② 出 願 昭60(1985)11月13日

⑦ 発 明 者 河 端 治 明石市朝霞町1-38-25
 ⑦ 発 明 者 谷 本 文 男 京都市上京区中立売通り室町西入ル参丁町471 室町スカ
 イハイツ112号
 ⑦ 発 明 者 井 上 喜 晴 大阪市旭区今市2-16-24
 ⑦ 出 願 人 株式会社 ネオス 神戸市中央区加納町6丁目2番1号
 ⑦ 代 理 人 弁理士 青 山 葆 外2名

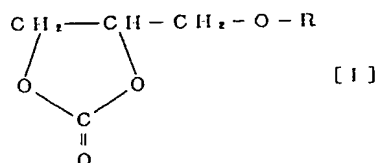
明 細 書

1. 発明の名称

置換1, 3-ジオキサラン-2-オン誘導体
の製法

2. 特許請求の範囲

1. グリンドールをアルカリ触媒の存在下、
 C₁~C₄低級アルコールに付加せしめ、得られた
 2-アルコキシメチル-1, 2-ジオールにジエ
 チルカーボネート、クロロギ酸アルキル、または
 ホスゲンを反応させることを特徴とする、式：



[式中、RはC₁~C₄のアルキル基]で示される
 4-アルコキシメチル-1, 3-ジオキサラン-
 2-オンの製造方法。

2. グリセリンとホスゲンを脱塩酸反応させ、
 得られた4-ヒドロキシメチル-1, 3-ジオキ

ソラン-2-オンを次いでアルキル化することを
 特徴とする4-アルコキシメチル-1, 3-ジオ
 キソラン-2-オンの製造方法。

3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は、種々の機能材料用合成中間体、医薬
 中間体、電子工業分野、一般化学工業で用いられ
 る高性能溶剤として有用なエーテル結合を側鎖に
 もつ置換1, 3-ジオキサラン-2-オン誘導体
 の製法に関する。

従来技術および発明の解決しようとする問題点

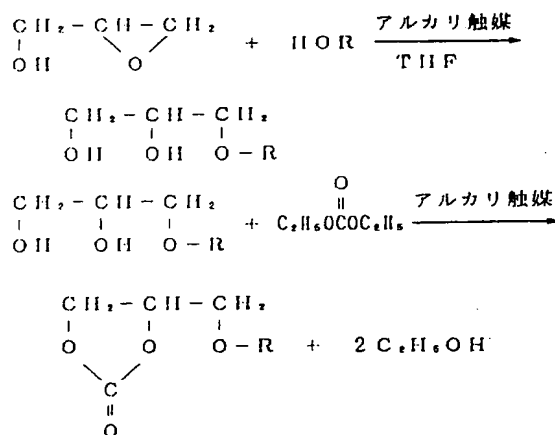
近年、ヘテロサイクリック化合物とりわけ一分
 子内に環状カーボネート構造と側鎖にメチレン基
 を介してエーテル結合を有する化合物が、種々の
 用途、例えば導電性を必要とする機能材料として、
 また表示素子として電子工業分野や医薬中間体と
 して医薬工業分野において期望されている。

例えば、一般式[1]で示される化合物において、
 Rがメチルである4-メトキシ-メチル-1, 3-
 ジオキサラン-2-オンが医薬中間体として用

いられることが、チェコスロバキア特許第196865(1981)号明細書に記載されている。この化合物の製法は、コレクション・チェコスロバキア・コムン(Collection Czechoslov. Chem. Commun.)第43巻(1978)第2060頁に記載されている。しかしながら、この製法ではグリセロールの2つのヒドロキシル基をアセタール化した後、エーテル化を行いアセタール開環後、再びカーボネート化すると云う4段階の反応により製造されており、工業的実用性に乏しい。また、環状カーボネートの一般的製法として、グリシドールと炭酸ガスをオートクレーブ中で直接カーボネート化する方法が考えられる。この方法では2段階でカーボネートを製造し得るが、この方法では重合物の副生が避けられない。

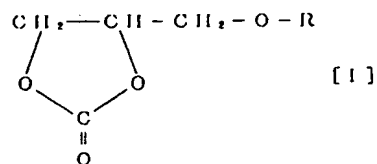
問題点を解決するための手段

本発明は少ない反応工程で副生成物の少ない環状カーボネートの製法を提供するものであって、その要旨は、一般式[1]：



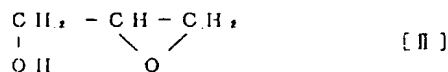
[式中、Rは前記と同意義]

原料となる3-アルコキシ-1,2-プロパンジオールはグリシドールと所望の低級アルコールを無溶媒かまたは適当な不活性溶媒(例えばエーテル、THF、1,2-ジメトキシエタン、トルエン、ベンゼン、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド等)中アルカリ触媒[例えばトリトンB(水酸化ベンジルトリメチルアンモニウム40%メタノール溶液)、カリウム-1-ブトキシド、水素化ナトリウム、金属アミド、ナト



[式中、RはC₁~C₄のアルキル基]で示される置換1,3-ジオキソラン-2-オン誘導体の製造方法に存する。

上記一般式[1]で示される置換1,3-ジオキソラン-2-オン誘導体は、式[2]



で示されるグリシドールとC₁~C₄低級アルコール(C₁~C₄は炭素数1~4を表す)との付加反応によって得られる3-アルコキシ-1,2-プロパンジオールを原料とし、これにジエチルカーボネート、クロロギ酸アルキルまたはホスゲンと反応させることによって容易に製造することが出来る(ジエチルカーボネートの場合を代表して以下の反応式参照)：

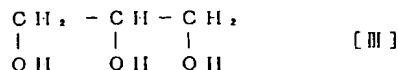
リウムエトキシド、トリエチルアミン等]の存在下に反応させることにより容易に得ることが出来る。本発明に用いるアルコールの炭素数は限定しないが低い凝固点と粘度、高い誘電率を有する化合物を得るためには、低級アルコール(C₁~C₄)が好ましい。3-アルコキシ-1,2-プロパンジオールから4-アルコキシメチル-1,3-ジオキソラン-2-オンを得る方法として次の3通りの方法を用いることができる。

- (i) 3-アルコキシ-1,2-プロパンジオールとジエチルカーボネートをアルカリ触媒(たとえば炭酸カルシウム)存在下で加熱して脱エタノールする方法。
- (ii) 3-アルコキシ-1,2-プロパンジオールとクロロギ酸エチルとの脱塩酸反応を行ない、つづいてアルカリ触媒下で加熱して脱エタノールする方法。
- (iii) 3-アルコキシ-1,2-プロパンジオールとホスゲンとの脱塩酸反応。

ここで、3番目の方法であるホスゲンとの脱塩

酸反応においては、3-アルコキシ-1,2-プロパンジオールよりも化学量論的にやや過剰量のホスゲン(例えば、前者1モルに対して後者1.05~1.2モル、好ましくは1.1モル)を用いることが望ましい。

また別の製造法として、式[III]



で示されるグリセリンとホスゲンまたはジエチルカーボネートとの反応によって得られる4-ヒドロキシメチル-1,3-ジオキソラン-2-オンを原料とし、これに通常の方法、例えば、ウィリアムソンのエーテル合成法に従ってハロゲン化アルキルと反応させることによって容易に製造することが出来る(以下、ホスゲンを用いる場合を代表してその反応式を示す)：



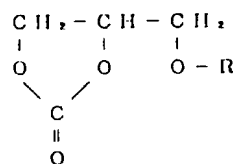
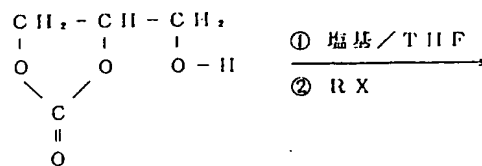
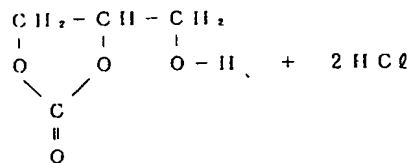
精製法は限定的ではないが、例えば、適当な溶媒(メチルエチルケトンなど)にて生成物を抽出し、蒸留することにより、通常約90%以上の収率で4-アルコキシメチル-1,3-ジオキソラン-2-オンが得られる。

以上の方法によって、4-アルコキシメチル-1,3-ジオキソラン-2-オンをそれぞれ上記の収率で得られるのである。

以下、本発明を実施例によって説明する。

実施例1

メチルアルコール200g(6.3モル)と乾燥THF200gを1ℓの滴下ロート、冷却器、攪拌機付四つ口フラスコに入れ、トリトンB(水酸化ベンジルトリメチルアンモニウム40%メタノール溶液)0.3mlを触媒として、グリシドール120g(約1.62モル)を乾燥THF100gに溶解した液を滴下攪拌し環流下(約72℃)に3時間反応させ、酢酸で中和後溶媒と過剰のメチルアルコールを留去し、蒸留によって3-メトキシ-1,2-プロパンジオール(78℃~80℃/



塩基としては水素化ナトリウム、炭酸ナトリウム、重炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、カリウム-1-ブトキシド等が例示される。

原料として用いるハロゲン化アルキルの炭素数は限定しないが低い凝固点と粘度、高い誘電率を有する化合物を得るためには、(C₁~C₄)が好ましい。

0.2mmHg)145gを得た。

3-メトキシ-1,2-プロパンジオール145g(1.37モル)とジエチルカーボネート177g(1.5モル)を500ml、冷却器、攪拌機付四つ口フラスコに入れ、無水炭酸カリウム1gを触媒として90~100℃で攪拌を行い(30分後)生成するエチルアルコールを留去し終わるまで反応を続け、反応を完結させた後生成物を蒸留により105~106℃/0.9mmHgの留分168g(収率93%)を得た。生成物(4-メトキシメチル-1,3-ジオキソラン-2-オン)の物理特性を表-1に示す。

表-1

屈折率	1.4375	$n_{D_{15}}$
比重	1.2449	(20℃)
凝固点	-19℃	
沸点	105~106℃	/0.9mmHg
誘電率	95.3	
粘度	3.48	cs (40℃)

生成物はガスクロマトグラムから99.5%以上の純度であることを確認し、また、 $^1\text{H-NMR}$ (CCl₄) スペクトルでは3.38 δ (一重線、3H) に $-\text{OCH}_3$ のプロトンの吸収が見られ、赤外線吸収スペクトルからOHの特性吸収が完全に消失していることを確認して元素分析を行なった。その結果は次のとおりであった。

元素分析 $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_4$ として (計算値)

C : 45.44% (45.46%)

H : 6.07% (6.10%)

実施例2

3-メトキシ-1,2-プロパンジオール145g(1.37モル)を実施例1と同様の方法で得た。

3-メトキシ-1,2-プロパンジオール145g(1.37モル)と乾燥ピリジン360g(4.56モル)を1ℓの滴下ロート、冷却器、攪拌機付四つ口フラスコに入れ、15~20℃の温度で激しく攪拌しながらホスゲン138g(1.4mol)を徐々に通じ、更に、室温で3時間攪拌を続け、反応を完結させた。反応液を氷水に注ぎ、エーテルにて

なるまで攪拌した後、ヨウ化メチル130g(0.92モル)を冷却下(10℃~20℃)に滴下し、滴下終了後3時間、室温で攪拌を続け、反応完結後ヨウ化カリウムを濾別し、濾液を氷水に注ぎ、エーテルにて生成物を抽出し、蒸留により105℃~106℃/0.9mmHgの留分107g(収率85%)を得た。この化合物の物理特性は実施例1と同一であった。

発明の効果

本発明による置換1,3-ジオキソラン-2-オン誘導体の製造方法は、4段階を要した従来法に比し、2段階の反応により、製造工程を著しく短縮することが出来、精製も簡単で高純度の生成物が得られる。本発明方法による生成物は、種々の機能を与えるヘテロサイクリックな構造を分子内に有し、しかも側鎖にエーテル結合を持つ極めて誘電率の高い液体であり、有機化合物だけでなく、無機化合物を溶質として高濃度に溶解することが出来、優れた電気特性を示すので、液状高誘電体、有機導電液として利用し得るものである。

生成物を抽出し、蒸留により105~106℃/0.9mmHg留分164g(収率91%)を得た。この化合物の物理特性は実施例1と同一であった。

実施例3

グリセリン92g(1モル)とピリジン316g(4モル)を1ℓの滴下ロート、冷却器、攪拌機付四つ口フラスコに入れ、15~20℃の温度で激しく攪拌しながらホスゲンを109g(1.1モル)を徐々に通じ、更に、室温で3時間攪拌を続け反応を完結させた。

反応混合物からピリジンの塩酸塩を濾別し、過剰のピリジンを留去した後、蒸留により4-ヒドロキシメチル-1,3-ジオキソラン-2-オン(85℃~90℃/0.4mmHg)115g(収率83%)を得た。

得られた4-ヒドロキシメチル-1,3-ジオキソラン-2-オン115g(0.83モル)、1-ブタノール300ml、カリウム1-ブトキシド93g(0.83モル)を1ℓの滴下ロート、冷却器、攪拌機付四つ口フラスコに入れ充分均一に